

14  
19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11 N° de publication : 2 657 601  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)  
21 N° d'enregistrement national : 91 00785

51 Int Cl<sup>5</sup> : C 04 B 22/00, 24/00, 28/04//C 04 B 22/00, 22:16,  
24:00, 24:04, 24:18)

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 24.01.91.

30 Priorité : 27.01.90 DE 4002412.

43 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 02.08.91 Bulletin 91/31.

56 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

71 Demandeur(s) : SANDOZ (S.A.) — CH.

72 Inventeur(s) : Drs, Josef Franz.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire : Sandoz Huningue S.A.

54 Compositions améliorées destinées à la projection du béton.

57 L'invention concerne l'utilisation d'un composé chimi-  
que capable de former un chélate avec les ions calcium,  
comme stabilisant du béton destiné à être projeté.

FR 2 657 601 - A1



La présente invention a pour objet la projection du béton, en particulier des gâchées de béton adaptées pour être projetées.

Dans le procédé de projection du béton par voie humide, une gâchée de béton prête à l'emploi ayant une consistance susceptible d'être pompée est convoyée à l'aide d'une pompe ou d'air comprimé jusqu'à une buse à travers une lance ou un tuyau. Au niveau de la buse, on introduit de l'air comprimé, ce qui désagrège la masse compacte de béton qui est propulsée hors de la buse et projetée sur un substrat. On peut obtenir une prise ou un durcissement rapide de ce béton projeté en introduisant dans le béton un activateur de durcissement que l'on peut ajouter au moyen d'appareils spéciaux de dosage ou en le mélangeant à l'air comprimé.

Afin d'éviter l'obturation des tuyaux par du béton partiellement ou complètement durci, ceux-ci doivent être vidés et nettoyés à chaque interruption des travaux. C'est en particulier la raison pour laquelle la projection par voie humide du béton a été peu utilisée.

Dans le procédé de projection du béton par voie sèche, on projete un mélange sec constitué de ciment, d'agréats et éventuellement d'adjuvants et d'additifs, ledit mélange étant hydraté avec de l'eau dans la buse. Etant donné que les agrégats ont leur propre teneur en eau (d'environ 2 à 6%), on incorpore de l'eau dans le mélange sec pour pré-hydrater le ciment. Pour obtenir une application satisfaisante du béton projeté, on ne doit donc pas normalement dépasser un temps d'opération d'environ une heure et demie. Toutefois, des interruptions imprévues des travaux peuvent se produire, en particulier lors de restaurations d'ouvrages, de stabilisation des pentes ou lors de projections répétées. Cela peut prolonger le temps

d'opération de plusieurs heures et provoquer ainsi une réduction importante de la qualité du béton au point que le mélange sec ne peut plus du tout être utilisé.

La projection du béton aussi bien par voie humide que par voie sèche pose donc un problème qui n'a pas été résolu avec les retardateurs habituels qui sont utilisés dans les autres gâchées de béton, étant donné qu'on craignait qu'ils n'influent trop fortement sur la prise.

La Demanderesse a maintenant trouvé qu'en incorporant certains stabilisants dans le béton à projeter, on peut obtenir un temps d'opération plus long, ce qui permet des interruptions des travaux de plusieurs heures. Malgré ces interruptions, la gâchée de béton stabilisée peut être activée à nouveau à n'importe quel moment en incorporant les accélérateurs connus, et être projetée de la manière habituelle, sans que la résistance à la compression du béton projeté n'en soit affectée. Lors des interruptions, aucun nettoyage ou surveillance n'est nécessaire. En outre, dans les procédés de projection par voie sèche, la formation de rebond du matériau ou de poussière n'est pas augmentée, mais au contraire est améliorée (réduite) et le danger d'obturation des tuyaux est évité.

L'invention concerne donc l'utilisation d'un composé chimique capable de former un chélate avec les ions calcium, comme stabilisant du béton destiné à être projeté.

L'invention concerne également un procédé de projection du béton, caractérisé en ce que le béton à projeter comprend au moins un stabilisant qui est un composé chimique capable de former un chélate avec les ions calcium.

De tels composés chimiques à la fois stabilisent la gâchée de béton et retardent son temps

de prise; ils peuvent être utilisés pour la projection du béton aussi bien par voie sèche que par voie humide. Ces composés chimiques sont désignés ci-après "stabilisants". Les gâchées de béton peuvent être activées par des accélérateurs habituels qui peuvent être ajoutés lors de la projection.

Les stabilisants qui agissent également comme retardateurs sont tous capables de former un chélate avec les ions calcium, et tout composé qui satisfait à cette condition est un stabilisant selon l'invention. Il existe certains types de stabilisants préférés. Un de ces types est constitué par les dérivés de l'acide phosphonique qui contiennent des groupes hydroxy et/ou amino. Un groupe préféré de ces composés comprend les composés commercialisés par la firme Monsanto Co sous la marque "Dequest". Une liste de composés typiques de la série "Dequest" avec leur identité chimique est la suivante:

- "Dequest" 2000: acide aminotri(méthylènephosphonique)
- "Dequest" 2006: sel pentasodique de l'acide aminotri(méthylènephosphonique)
- "Dequest" 2010: acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique
- "Dequest" 2016: sel tétrasodique de l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique
- "Dequest" 2041: acide éthylènediaminetétra-(méthylènephosphonique)
- "Dequest" 2047: sel de calcium et de sodium de l'acide éthylènediaminetétra-(méthylènephosphonique)
- "Dequest" 2051: acide hexaméthylènediaminetétra-(méthylènephosphonique)
- "Dequest" 2054: sel de potassium de l'acide hexaméthylènediaminetétra(méthylènephosphonique)

- "Dequest" 2060: acide diéthylènetriaminepenta-  
(méthylèneposphonique)
- "Dequest" 2066: sel sodique de l'acide diéthylène-  
triaminepenta(méthylènepospho-  
nique).

Il est possible d'utiliser des mélanges de deux ou plusieurs de ces stabilisants dérivés de l'acide phosphonique.

Comme autres classes de stabilisants selon l'invention et capables de former un chélate avec les ions calcium, on peut citer les suivantes:

- les acides hydroxycarboxyliques et leurs sels, par exemple l'acide salicylique, l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide gluconique, l'acide tartrique, l'acide muconique et l'acide glucoheptanoïque,
- les acides polycarboxyliques et leurs sels, y compris les acides polymères, par exemple l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide succinique, l'acide malonique, l'acide phtalique et les acides polyacryliques, polyméthacryliques et polyfumariques, les acides polymérisés ayant de préférence un bas poids moléculaire,
- les antioxydants, par exemple l'acide ascorbique et l'acide iso-ascorbique,
- les polymères, par exemple les copolymères de l'acide acrylique contenant des groupes sulfo et les polyhydroxysilanes, ces polymères ayant de préférence un bas poids moléculaire,
- les aldoses et cétooses, par exemple le saccharose et le sirop de maïs, et les ligninesulfonates, par exemple le ligninesulfonate de calcium,
- les agents complexants minéraux, par exemple les phosphates et les borates,

- les agents complexants organiques, par exemple EDTA et NTA et
- les zéolites.

On peut également utiliser des mélanges de deux ou plusieurs de ces stabilisants. Les stabilisants préférés de ce type sont les acides hydrocarboxyliques, les polyphosphates, les pyrophosphates et leurs mélanges.

Les stabilisants préférés sont les mélanges d'au moins un dérivé de l'acide phosphonique et d'au moins un autre stabilisant. Etant donné que de nombreux stabilisants qui n'appartiennent pas au groupe des dérivés de l'acide phosphonique ont des propriétés de réducteurs d'eau, ces composés peuvent augmenter également la résistance à la compression du béton durci. Une combinaison typique est celle constituée d'un dérivé de l'acide phosphonique avec l'acide gluconique ou un sel de l'acide gluconique.

Les stabilisants spécialement préférés sont les mélanges d'un des dérivés de l'acide phosphonique indiqués plus haut avec l'acide citrique ou l'un de ses sels, en particulier l'acide aminotri(méthylène phosphonique) et l'acide citrique ou l'un de ses sels. Les rapports préférés du dérivé de l'acide phosphonique indiqué plus haut à l'acide citrique sont compris entre 1:1 et 2:1.

Les accélérateurs qui peuvent être utilisés selon la présente invention sont des produits qui sont normalement utilisés pour la projection du béton. Ainsi, non seulement les aluminates alcalins et leurs mélanges avec du carbonate de potassium, mais également les silicates tels que l'orthosilicate peuvent déclencher l'hydratation du ciment, sans qu'il soit nécessaire d'utiliser un autre activateur, ce qui permet un durcissement rapide du béton projeté. La quantité utilisée dépend bien sûr de divers facteurs et

varie entre 1,0 et 25% du poids du ciment, de préférence entre 3 et 10%. Les quantités utilisées pour le procédé de projection par voie sèche sont d'environ 6% en poids par rapport au liant (ciment ou ciment + adjuvants minéraux), et pour la projection par voie humide d'environ 8%.

Les quantités de stabilisants et d'accélérateurs utilisées dans le procédé de l'invention, en pourcentage en poids de la gâchée de béton, dépendent de divers facteurs qui sont connus de l'homme du métier. Ces facteurs sont les suivants:

- 1) la formulation du stabilisant et de l'activateur utilisé.
- 2) la durée d'interruption désirée; normalement 2-18 heures (pendant la nuit), éventuellement jusqu'à 72 heures (week-end).
- 3) le type de ciment. Les types ASTM I-V peuvent être utilisés, mais les types I et II sont préférés. La teneur en adjuvants minéraux est prise en compte en plus de la teneur en ciment.
- 4) le temps entre la production de la gâchée de béton et l'addition du stabilisant. Ce dernier peut être ajouté à la partie non utilisée de la gâchée de béton aussi longtemps que la gâchée de béton possède les propriétés requises du béton frais. On ajoute le stabilisant de préférence jusqu'à un maximum d'une heure et demie après la préparation de la gâchée. Plus cet intervalle de temps est long, davantage de stabilisant est nécessaire.
- 5) La température de la gâchée de béton. Plus la température est élevée, plus la gâchée durcit vite et davantage de stabilisant est également nécessaire. En raison du durcissement plus rapide, il faut ajouter le stabilisant dans un intervalle d'une heure après la préparation de la gâchée de béton, à une température supérieure à 20°C.

La quantité de stabilisant utilisée selon l'invention est de préférence comprise entre 0,1 et 5,0%, plus préféablement entre 0,4 et 2,0% en poids du ciment et de tout adjuvant minéral présent.

On peut également ajouter d'autres adjuvants au béton. Une classe d'adjuvants particulièrement utile est celle des adjuvants réducteurs d'eau. A cet égard, on préfère ceux désignés "adjuvants de type A" dans la norme ASTM C 494. Ces agents réducteurs d'eau n'ont eux-mêmes aucune propriété significative comme retardateurs ou accélérateurs. De tels produits sont vendus par la firme Master Builders Inc. sous la marque "Pozzolith Polyheed" et par la firme MBT sous la marque "Rheobuild" 1000. De tels adjuvants sont généralement utilisés dans des proportions allant jusqu'à 2,5% en poids du ciment et des adjuvants minéraux éventuels.

Le procédé de projection du béton selon l'invention peut être effectué en utilisant les appareils et les techniques habituels. Un aspect utile de l'invention est la possibilité de fournir une gâchée destinée à la projection par voie sèche, ne nécessitant que l'addition d'eau au niveau de la buse. L'invention concerne donc également une composition sèche de béton à projeter comprenant, par rapport au poids total de la composition, de 12 à 20% en poids de ciment, de 0,4 à 2,5% en poids d'adjuvants minéraux, de 68 à 80% en poids d'agréats, de 0,1 à 5,0% en poids, par rapport au poids du mélange ciment + adjuvants minéraux, d'au moins un stabilisant qui est un composé chimique capable de former un chélate avec les ions calcium, jusqu'à 2,5% en poids, par rapport au poids du mélange ciment + adjuvants minéraux, d'adjuvants autres que les adjuvants minéraux, et une teneur maximale en eau de 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les exemples suivants illustrent la présente

invention sans aucunement en limiter la portée. Dans ces exemples, les pourcentages s'entendent en poids et les températures sont indiquées en degrés Celsius.

Exemple 1: (béton projeté par voie humide)

La machine de projection du béton utilisée est une pompe pour béton "Guni 48" (Turbosol) comprenant un tuyau de 40 m (5 cm de diamètre). Le béton projeté est une gâchée de béton constituée de ciment Portland, d'eau et d'agrégat (granulométrie: 0/4 mm; tamis B et teneur élevée en particules fines). Le rapport eau/ciment est d'environ 0,56 et l'étalement d'environ 60 cm. Le stabilisant est une solution aqueuse contenant 12,8% d'acide aminotri(méthylène-phosphonique) et 8% d'acide citrique, et l'accélérateur est une solution aqueuse d'aluminate de sodium et de carbonate de potassium ("Barra gunité F 96" de MBT).

Afin de tester la consistance du béton prêt à l'emploi dans la pompe et dans le tuyau, on prépare une gâchée de béton ayant la composition suivante

Ciment Portland	375	450 parties
Poudre de roche		50 parties
Sable 0/1		680 parties
Sable 1/4		1000 parties
Stabilisant		9 parties
Eau		261 parties

dans un malaxeur à béton, on la fait passer à travers une pompe et on la pompe selon un mouvement circulaire; on arrête la pompe pendant un long moment, on la remet en marche et on mesure la consistance du béton, la pression de la pompe et la température du béton.

Du début à la fin de l'essai (après 5 heures), la pression de la pompe demeure à 10 bars. La température du béton dans la pompe demeure constante pendant 4 heures à 12° et s'élève dans le tuyau qui est

au soleil, à 16°. L'étalement qui est de 62 cm baisse de 1 cm pendant la première heure pour passer à 61 cm et au bout d'une heure et demie tombe à 56 cm, ce qui toutefois n'a pas d'effet sur la pression de la pompe. En alimentant la gâchée en béton frais, l'étalement s'élève à nouveau à 62 cm, et ne tombe à 58 cm qu'en l'espace de deux heures et demie.

Lors de la projection d'un béton prêt à l'emploi de composition similaire préparé à l'usine avec addition d'accélérateurs (8% par rapport au poids du ciment), on a constaté qu'en dépit de la dose relativement élevée de stabilisant représentant 2% du poids du ciment, ce béton a une résistance similaire à celle du béton exempt de stabilisant. Ainsi, la réactivité du système en l'espace de quelques heures est indépendante de l'âge du béton, contrairement au béton projeté habituel dont la réactivité devient plus faible avec l'âge.

Exemple 2: (procédé de projection par voie sèche)

On prépare un mélange sec constitué de 400 parties de ciment Portland 375 et 1850 parties d'agréats (granulométrie: 0/8, tamis B, 5% d'humidité), et pendant le mélange dans l'appareil, on ajoute un stabilisant selon l'exemple 1 en une quantité correspondant à 1,3% de la masse du ciment (c'est-à-dire 5,2 parties). On continue le mélange pendant 5 minutes et on compare deux échantillons: le premier est projeté 16 heures après la préparation et le second 1 heure après la préparation, en utilisant 6% d'accélérateur "Barra gunite LL" (type de gunite du commerce sous forme de poudre à base d'aluminate). La

résistance correspond aux valeurs habituelles dans la pratique du béton projeté. On ne peut faire aucune différence entre les gâchées qui ont été stockées pendant des temps courts et longs. La résistance à la compression après 7 et 28 jours, est supérieure pour un temps d'opération de 16 heures et demie, à celle obtenue pour un temps de stockage d'une heure.

## REVENDEICATIONS

1. L'utilisation d'un composé chimique capable de former un chélate avec les ions calcium, comme stabilisant du béton destiné à être projeté.

2. Un procédé de projection du béton, caractérisé en ce que le béton à projeter comprend au moins un stabilisant qui est un composé chimique capable de former un chélate avec les ions calcium.

3. Un procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la gâchée de béton est activée par un accélérateur lors de la projection.

4. Un procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que la gâchée de béton est du béton prêt à l'emploi destiné à être projeté par voie humide.

5. Un procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que le stabilisant est incorporé à un mélange sec de béton destiné à être projeté par voie sèche.

6. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que le stabilisant est un dérivé de l'acide phosphonique contenant des groupes hydroxy et/ou amino.

7. Un procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le dérivé de l'acide phosphonique est choisi parmi l'acide aminotri(méthylène-phosphonique), le sel pentasodique de l'acide aminotri(méthylène-phosphonique), l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique, le sel tétrasodique de l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique, l'acide éthylènediaminetétra(méthylène-phosphonique), le sel de calcium et de sodium de l'acide éthylènediaminetétra(méthylène-phosphonique), l'acide hexaméthylènediaminetétra(méthylène-phosphonique), le sel de potassium de l'acide hexaméthylènediaminetétra(méthylène-phosphonique), l'acide diéthylènetriaminepenta(méthylène-phosphonique) et le sel sodique de l'acide diéthylène-

triaminepenta(méthylènegosphonique).

8. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que le stabilisant est choisi parmi les acides hydroxycarboxyliques et leurs sels, les acides polycarboxyliques et leurs sels, l'acide ascorbique, l'acide iso-ascorbique, les aldoses, les cétooses, les agents complexants minéraux et organiques et les lignine-sulfonates.

9. Un procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le stabilisant est choisi parmi les acides hydroxycarboxyliques, les polyphosphates, les pyrophosphates et les mélanges de ces composés.

10. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 9, caractérisé en ce que le stabilisant est un mélange d'un dérivé de l'acide phosphonique et d'un autre stabilisant.

11. Un procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'autre stabilisant est l'acide citrique ou un sel de ce composé.

12. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 11, caractérisé en ce que le stabilisant est utilisé en une quantité comprise entre 0,1 et 5,0% en poids, par rapport au poids total du ciment et des adjuvants minéraux.

13. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 12, caractérisé en ce que l'accélérateur est un mélange d'un aluminat alcalin et de carbonate de potassium.

14. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 13, caractérisé en ce que l'accélérateur est utilisé en une quantité comprise entre 1 et 25% en poids par rapport au poids total du ciment et des adjuvants minéraux présents.

15. Béton projeté sur un substrat et contenant un stabilisant qui est un composé chimique

capable de former un chélate avec les ions calcium.

16. Une composition sèche de béton à projeter, caractérisée en ce qu'elle comprend, par rapport au poids total de la composition, de 12 à 20% en poids de ciment, de 0,4 à 2,5% en poids d'adjuvants minéraux, de 68 à 80% en poids d'agréats, de 0,1 à 5,0% en poids, par rapport au poids du mélange ciment + adjuvants minéraux, d'au moins un stabilisant qui est un composé chimique capable de former un chélate avec les ions calcium, jusqu'à 2,5% en poids, par rapport au poids du mélange ciment + adjuvants minéraux, d'adjuvants autres que les adjuvants minéraux, et une teneur maximale en eau de 10% en poids par rapport au poids total de la composition.